

不同形态雌激素的环境行为及污染控制

王琳, 陈兴财, 姜晓满, 蒋林树, 李艳霞, 张雪莲, 胡柏杨, 张晟玮

引用本文:

王琳, 陈兴财, 姜晓满, 等. 不同形态雌激素的环境行为及污染控制[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(8): 1623–1634.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1386>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

上海典型畜禽场周边河流雌激素污染特征研究

袁哲军, 张洪昌, 胡双庆, 沈根祥, 钱晓雍, 王振旗, 朱英, 张玉

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1583–1589 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0325>

固定化*Pseudomonas citronellae* SJTE-3菌剂对水中呋雌醇的去除作用

王雁秋, 彭万里, 梁如冰

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1803–1810 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0277>

微塑料的环境行为及其生态毒性研究进展

刘沙沙, 付建平, 郭楚玲, 党志

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 957–969 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1016>

土壤-水稻系统砷的生物地球化学过程研究进展

吴川, 安文慧, 薛生国, 江星星, 崔梦倩, 钱子妍

农业环境科学学报. 2019, 38(7): 1429–1439 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1302>

冻融过程对土壤物理化学及生物学性质的影响研究及展望

高敏, 李艳霞, 张雪莲, 张丰松, 刘蓓, 高诗颖, 陈兴财

农业环境科学学报. 2016, 35(12): 2269–2274 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1087>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王琳, 陈兴财, 姜晓满, 等. 不同形态雌激素的环境行为及污染控制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1623–1634.

WANG L, CHEN X C, JIANG X M, et al. Environmental behaviors and pollution control for different forms of steroid estrogens[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(8): 1623–1634.



开放科学 OSID

不同形态雌激素的环境行为及污染控制

王琳¹, 陈兴财¹, 姜晓满¹, 蒋林树², 李艳霞^{1*}, 张雪莲³, 胡柏杨¹, 张晟玮¹

(1. 北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875; 2. 北京农学院, 北京 102206; 3. 北京市土肥工作站, 北京 100029)

摘要:类固醇雌激素作为一种典型的内分泌干扰物, 在环境介质以及植物体内不断被检出, 具有极大的生态风险。按形态划分, 类固醇雌激素可分为自由态和结合态, 本文围绕类固醇雌激素的形态特征, 从以下 3 个方面对以往的相关研究进行了综述: 总结了人类和畜禽动物类固醇雌激素的排放特征, 阐述了自由态和结合态雌激素理化性质的异同之处; 系统描述了自由态和结合态雌激素在土壤和水体两种环境介质中的吸附、降解、迁移、转化等环境行为和相关影响因素; 针对两个不同的排放源——城市污水厂污水、污泥以及畜禽养殖场粪污, 分析并总结了类固醇雌激素的控制技术和方法。

关键词:类固醇雌激素; 粪尿; 结构性质; 环境行为; 控制技术

中图分类号: X505 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)08-1623-12 doi:10.11654/jaes.2020-1386

Environmental behaviors and pollution control for different forms of steroid estrogens

WANG Lin¹, CHEN Xingcai¹, JIANG Xiaoman¹, JIANG Linshu², LI Yanxia^{1*}, ZHANG Xuelian³, HU Baiyang¹, ZHANG Shengwei¹

(1. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China; 3. Beijing Soil and Fertilizer Extension Service Station, Beijing 100029, China)

Abstract: As a typical endocrine disruptor, steroid estrogen is continuously detected in environmental media and plants, which poses a great ecological risk. According to its form, steroid estrogen can be divided into free and bound states. In recent years, there have been many studies pertaining to the presence of steroid estrogen in environmental media and its environmental behavior, but relatively few studies have examined its different sources and morphological differences. This article focuses on the structural characteristics of steroid estrogens and summarizes relevant previous studies from the following three aspects: the emission characteristics of human and livestock steroid estrogens, the physical and chemical properties of free and bound estrogen, as well as their similarities and differences; the adsorption, migration, and transformation features and influencing factors of free and bound estrogen in soil and water systems; the control technologies and methods for steroid estrogens from targeted emission sources, municipal sewage plants and animal farms.

Keywords: steroid estrogens; manure; structural properties; environmental behaviors; control technology

类固醇雌激素 (Steroid estrogens, SEs) 是人和动物排泄的一种由胆固醇合成的内分泌干扰物, 是具有生物活性的小分子化合物, 常见的有雌酮、雌二醇、雌

三醇以及葡萄糖苷酸盐和硫酸盐结合物^[1]。随着现代分析检测技术的不断发展, 在水体、土壤、剩余污泥和畜禽粪便中都有不同浓度水平的 SEs 被检出^[2]。环

收稿日期: 2020-12-01 录用日期: 2021-03-11

作者简介: 王琳 (1997—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事固体废物资源化及污染物环境行为研究。

E-mail: 201921180081@mail.bnu.edu.cn

*通信作者: 李艳霞 E-mail: liyxbnu@bnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21976017, 21577007)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (21976017, 21577007)

境中的SEs存在着一定的生态风险,研究发现其不仅会导致各类生物性激素分泌的减少,也会导致精子活性和数量的减少以及癌症等发病率的持续增加,即使在很低的浓度下也可能造成严重的影响,如水体中的17β-雌二醇在ng·L⁻¹的浓度水平下就可以使雄鱼雌性化^[1,3]。

污水处理厂和畜禽养殖场是环境中SEs的主要污染源,这些地方汇集了人类和动物排泄的SEs^[3]。两种污染源排放的SEs的形态各异,尿液中多以结合态的形式存在,而固体粪便和污泥中以自由态雌激素为主。在环境中两种形态的SEs都具有雌激素效应,但由于水溶性、水分配系数以及活性基团等性质和构成的不同,其吸附、迁移、转化和降解等环境行为都存在差异性。因此对两种不同形态SEs的理化性质和环境行为进行比较分析,有助于深入了解其生态干扰性和行为特征,同时对SEs控制技术的研发有指导意义。

1 不同形态类固醇雌激素的结构形式和排放特征

1.1 不同形态类固醇雌激素的结构形式

类固醇雌激素主要包括天然雌激素[雌酮(E1)、雌二醇(E2)、雌三醇(E3)]和人工合成雌激素[乙炔基雌二醇(EE2)]等,它们结构特点一致,即分子结构中有3个六元环及1个五元环生成的环戊烷多氢菲(即类固醇环)^[4]。类固醇雌激素可按照形态划分为自由态雌激素(Free estrogens, FE_s)和结合态雌激素(Conjugated estrogens, CE_s)。自由态雌激素通过与葡萄糖苷酸盐(GLU)或硫酸盐(SUL)发生酯化反应形成葡萄糖苷酸盐结合物和硫酸盐结合物^[5]。单羟基化合

物E1的结合态为单一形式(如E1-3S、E1-3G),多羟基化合物E2、E3则可与一个或多个结合基团形成化合物(如E2可形成E2-3S-17G、E2-3G-17S等),FE_s可以形成硫酸盐(CSE_s)、葡萄糖苷酸盐(CGE_s)、硫酸盐-葡萄糖苷酸盐(CS-GE_s)3种结合形式的CE_s,如图1所示^[5]。CE_s更容易由液态形式(尿液)排出体外,FE_s则更多通过固态形式(粪便)排出。CE_s一旦排到体外,会被污水或土壤中的微生物转化,重新生成具有较强激素活性的自由态^[6]。两种形态雌激素之间的转化、降解等过程主要是通过细菌、真菌等微生物产生的酶作用完成的^[7]。除酶具有这种催化作用外,某些细菌也可以产生对SE_s有降解转化作用的物质^[8]。

SE_s的活性基团种类和空间化学排列是影响物化性质的重要因素,例如E1、E2、E3和EE2 4种FE_s的结构相似,但物化性质却各不相同,主要原因是C₁₆和C₁₇的构型以及活性基团的差异^[1]。表1中列举了两种形态SE_s的物化性质,4种FE_s的蒸汽压值都非常低,均属于难挥发化合物。E1、E2、E3的分子量很小,在水中的溶解度较低,辛醇水分配系数(lgKow)较大,具有较强的疏水性和吸附性能^[1],容易吸附于活性炭等吸附剂,这对水体中FE_s的去除有着重要作用。相较于3种天然雌激素,EE2疏水性更强、相对雌激素活性更高。4种CE_s的分子量在350~450之间,大于FE_s。CGE_s和CSE_s的溶解度差异很大,前者可达到后者的50~100倍^[7]。由于酯盐基团的存在,通常CE_s比FE_s的lgKow值低,CE_s的水溶性更强,脂溶性较差,与FE_s正相反。

SE_s的雌激素效应主要体现在对生物体正常生理活动的干扰作用,其干扰能力取决于生物活性。总

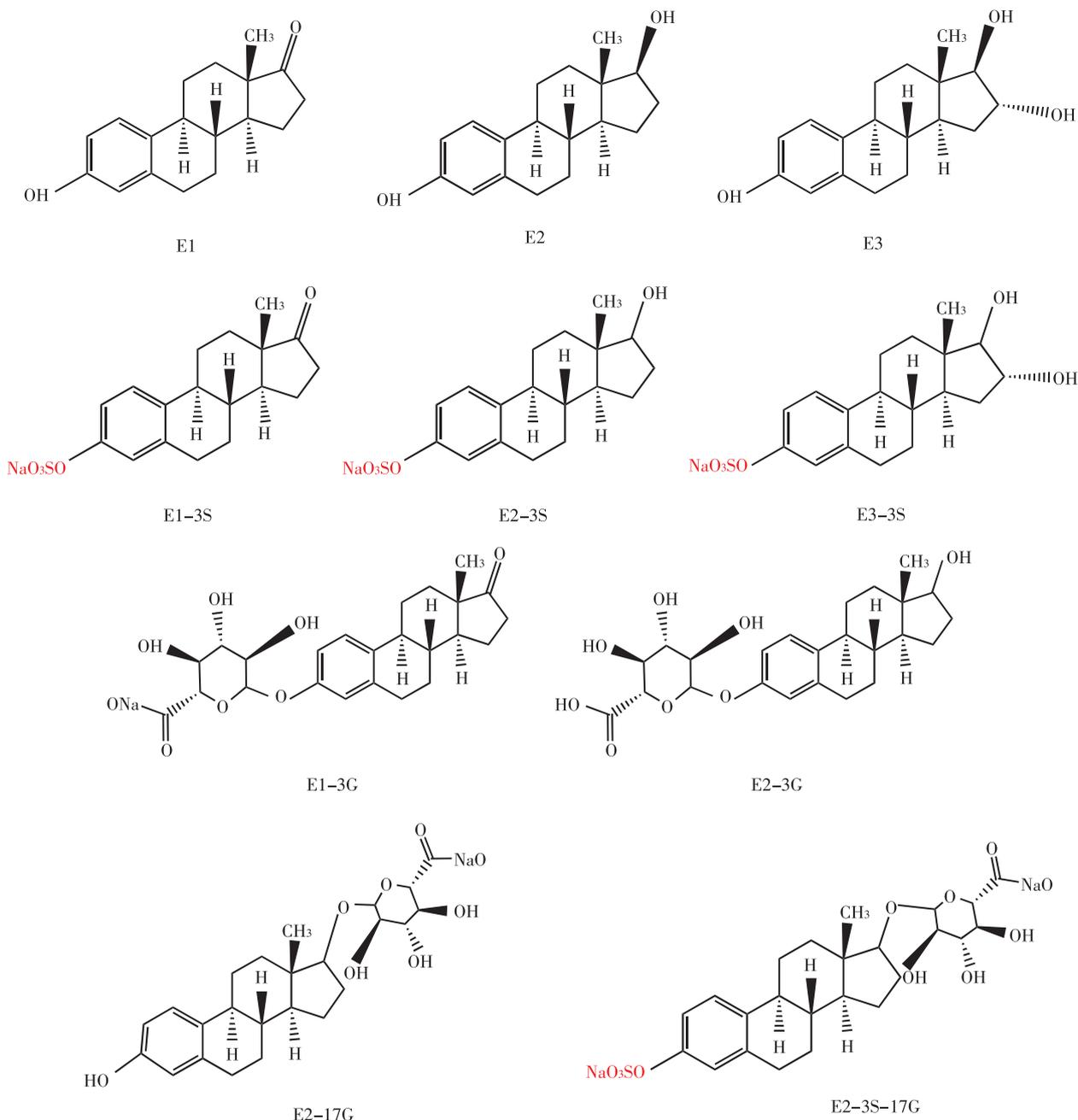
表1 不同形态类固醇雌激素的物化性质^[2,4,7]

Table 1 Physicochemical properties of different forms of steroid estrogen^[2,4,7]

| 形态 Form | 化合物 Chemical compounds | 分子量 Molecular weight | 蒸汽压 Vapor pressure/ kPa | 溶解度 Solubility/ (mg·L ⁻¹) | 辛醇水分配系数(lgKow) Octanol water partition coefficient | 酸性解离常数(pKa) Acid dissociation constant | 相对雌激素活性 Estrogen potency |
|------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---|--|--|-----------------------------|
| 自由态 | E1 | 270.4 | 3×10 ⁻⁸ | 13.0 | 3.43 | 10.3 | 2.54 |
| | E2 | 272.4 | 3×10 ⁻⁸ | 13.3 | 3.94 | 10.6 | 100 |
| | E3 | 288.4 | 9×10 ⁻¹³ | 13.3 | 2.81 | 10.4 | 17.6 |
| | EE2 | 296.4 | 3.16×10 ⁻¹¹ | 4.8 | 4.15 | 10.5 | 246 |
| 结合态 | E1-3G | 446.4 | — | 303.0 | 1.90 | — | <1×10 ⁻³ |
| | E1-3S | 350.4 | — | 5.9 | 0.29 | — | 5×10 ⁻³ |
| | E2-3G | 448.4 | — | 347.0 | 1.46 | — | 2.4×10 ⁻² |
| | E2-3S | 352.4 | — | 3.6 | 2.90 | — | 2.6×10 ⁻² |

注:—代表无可利用数据。

Note:—represents no available data.

图1 自由态和结合态类固醇雌激素化学结构和活性基团示意图^[5]Figure 1 Schematic diagram of chemical structures and active groups of steroid estrogens in free and conjugated forms^[5]

体上,FEs比CEs的活性高,具有更强的雌激素效应,两者之间的相对雌激素活性存在2~5个数量级的差异,E2的雌激素活性甚至是E1-3G的1万倍。FEs在经过酯化转化为结合态之后,其化学结构和性质产生了巨大的变化,最终导致雌激素效应明显降低^[7,9]。EE2的内分泌干扰效应最强,在天然雌激素中E2的效应最强,二者的最低浓度效应值分别是 $1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4]。SEs可以和靶细胞上的雌激素受体(ER)结合触发调节作用^[4],进而产生内分泌干扰效应,这与

其特定的含酚羟基和醇羟基的结构密不可分^[1]。CEs中的羟基被酯键的形成所替代,正好掩盖了这一结构,所以CEs的内分泌干扰风险主要来源于其水解之后以自由态形式存在时所产生的内分泌干扰作用,但现有研究中也发现可能CEs本身也直接会有雌激素效应^[7-10]。例如,ISOBE等^[11]研究发现E1-3S具有诱导鹌鹑睾丸细胞凋亡、降低睾丸质量和睾酮浓度的能力,研究认为E1-3S可能是野生动物内分泌干扰的危险因素之一,其不但可以发生解偶联生成E1,其自身

也具有内分泌干扰能力。同时对于经由16、17位酯化成键以及存在于3位的羟基没有被取代的结合态雌激素的内分泌干扰活性还有待验证。且SEs在水生和陆生生物中可能存在不同的雌激素活性,E2的异构体在不同的生物体中也有不同的生物活性^[5]。

1.2 不同粪便源类固醇雌激素的排放特征

类固醇雌激素在人或动物体内参与代谢,未被代谢的雌激素和代谢产物会通过粪便和尿液排出体外,进入环境介质中^[3,12]。类固醇雌激素的主要排放源是城市污水处理厂和畜禽养殖场。城市污水厂的SEs主要是人类排泄的粪污汇集而来,以天然类固醇雌激素为主。畜禽养殖场的SEs则主要来源于动物的排泄物,同样是天然类固醇雌激素占主导地位,天然类固醇雌激素检出浓度大约是合成雌激素的几十倍^[1,3]。人类排泄的粪污大多经过城市污水处理厂集中处理,但是畜禽养殖粪污处理较为粗放,因此环境中90%的天然SEs来源于畜禽养殖系统^[13]。

不同粪便源中所包含的SEs的形态不同。液态源(尿液和污水)中包含更多的是CEs,固态源(粪便和污泥)中则更多的是FEs。研究显示,人类排泄的SEs约有95%是以结合态的形式通过尿液排出,其中主要包含的CEs类型是CGEs:雌酮-3-葡萄糖苷酸盐(E1-3G)、17 β -雌二醇-3-葡萄糖苷酸盐(E2-3G)和雌三醇-16-葡萄糖苷酸盐(E3-16G),人类粪便主要包含的FEs是E1、E2和E3^[9]。在部分人类避孕药中也会存在结合态雌激素EE2,其通过口服摄入,并通过怀孕母体以乙炔基雌二醇-3-葡萄糖苷酸盐(EE2-3G)和乙炔基雌二醇-3-硫酸盐(EE2-3S)的形式从尿液中排出^[2]。不同类型的动物排泄物中所含的SEs类型有很大差异。例如,反刍动物牛和羊通过粪便排放的FEs占主导地位,仅有少量以结合态存在于尿液中^[13]。而猪和家禽则和反刍动物相反,更多的是以尿液排放的CEs为主。动物处于怀孕状态时,其尿液中的SEs浓度会大幅高于未怀孕状态,并且距分娩时间越近浓度越大^[14]。在动物养殖过程中,部分养殖场会提供一些合成雌激素作为促生长剂药物,所以在畜禽粪污中也存在人工合成雌激素,石月娥^[15]检测到EE2在肉牛尿液中占比可达到60%。

人和动物排泄物的雌激素检测数据存在一个普遍规律,即SEs在尿液中的检出量普遍高于在固体粪便中,固体粪便中雌激素的含量随其堆积时间延长而逐渐减少^[16]。同时有研究还发现,畜禽粪污中的兽药抗生素类药物残留会在不同程度上抑制SEs的降解,

延长雌激素在粪污中的残留时间,加重雌激素在环境介质中的累积并导致其更复杂的环境行为,这也给SEs的生态风险研究带来了更多的挑战^[17]。

2 不同形态类固醇雌激素的环境行为

2.1 自由态雌激素的环境行为

自由态雌激素FEs进入环境介质后,在土壤-水系统中发生吸附、迁移、转化、降解等行为,由于FEs的蒸汽压值很小,所以挥发性很低,挥发进入大气的部分可以忽略不计。在自然光照条件下,雌激素发生光解作用的可能性也很小,对FEs的环境行为产生影响的因素主要为土壤吸附和FEs生物及非生物降解。

2.1.1 土壤对FEs的吸附作用

FEs分子量较小,水溶性较低,容易吸附在固相介质中,土壤、底泥和沉积物都可吸附FEs后成为其在环境中的源和汇^[10,18]。一般条件下,FEs在6~8 h即可达到吸附平衡,FEs的吸附特征相似,即前期吸附较快,达到平衡后吸附速率再缓慢降低^[18]。一些学者推测产生慢吸附的原因可能是土壤有机质和矿物质的微孔扩散作用^[19]。目前普遍认可的土壤吸附SEs的主要机制是疏水分配,但与疏水性强度并不呈线性关系^[2,18,20]。

土壤有机质(SOM)含量是FEs吸附行为的重要影响因素。雌激素的吸附总量与有机质的含量正相关,SOM影响吸附过程的方式包括3种:提供吸附点位、与极性官能团形成氢键、与金属离子形成键桥^[21]。BEDARD等^[22]研究发现FEs的羟基会与腐植酸结合,即使在腐植酸浓度很低时也会发生反应。不同类型的土壤有机质含量差异很大,导致其对FEs的吸附能力存在很大差异。如KHANAL等^[23]总结了不同类型土壤的E1和17 β -E2的吸附容量系数(K_f)值,范围从4 ng·g⁻¹(沙土)到667 ng·g⁻¹(粉砂质土)。溶解性有机质(DOM)对雌激素有增溶作用,且增溶强度与其自身的浓度呈线性关系^[18,24]。YAMAMOTO等^[24]认为FEs的主要吸附机制不是疏水分配,而是 π 电子与氢键相互作用,其认为DOM和FEs的 π 电子和氢键的相互作用对吸附作用影响很大。

不同类型土壤的矿物质、粒径分布和添加剂也是影响FEs吸附行为的关键因素。D'ALESSIO等^[20]研究发现富含膨胀黏土的底泥或土壤对雌激素吸附效果较好,而缺乏黏土则容易发生解吸现象。不同粒径的土壤对E2和E1的吸附量、吸附系数的规律一致,都为黏粒>粉粒>砂粒^[10,25]。刘建林^[10]在土壤中增加

了二氧化锰、腐植酸、磁铁矿等添加剂,发现它们可以有效阻止雌激素解吸,从而达到固定化目的。周长志等^[26]也得出了相同的结论,掺杂磁铁矿的土壤对雌激素的吸附作用明显增强,尤其是对E2的吸持作用最佳,在吸附过程中生成的氢键和羟基增强了吸附效果。

FEs在土壤中的吸附行为还与温度、pH值、离子浓度和共存污染物相关。FEs的吸附过程是一个放热过程,温度的升高会抑制吸附效果^[21]。REN等^[27]指出在4℃的条件下4种FEs的吸附量明显大于在20℃时。土壤中的高离子浓度也会促进FEs的吸附,原因可能是离子浓度增高会降低雌激素在水中的溶解度,进而促进其吸附在土壤有机质上。一般离子价态越高,对雌激素的土壤吸附影响也越大,如Ca²⁺对吸附的促进作用大于NH₄⁺^[21]。酸性土壤相比于碱性土壤对FEs的吸附量更高。协同性污染物如水溶性抗生素的存在则能够降低FEs的吸附量^[17]。同时E1、E2、EE2 3种雌激素在土壤中的吸附点位重叠,共存时会发生竞争吸附^[21]。E1的固相吸附容量高于17 α -E2,原因为E1的酮基与有机质中的酚羟基更易相互利用,促进吸附行为^[15,20]。

2.1.2 FEs在土壤-水系统中的迁移

进入环境介质中的FEs会通过径流、渗滤等作用在土壤-水系统中进行迁移。由于天然雌激素和人工合成雌激素的吸附降解行为不同,其迁移行为也有较大的差异^[2,6]。FEs在水平和垂直方向都会发生迁移,不同类型的FEs迁移速度和迁移范围存在一定差异。

在水平方向上,对英国河流的雌激素进行的检测发现,随着河水的流动,在下游检测到E2的浓度超过了河流稀释作用下的浓度,表明雌激素发生了水平迁移^[3]。ISOBE等^[11]在对东京湾SEs的研究中发现,离污水排放口位置越远的检测点雌激素浓度越低,同时发现E2比E1迁移得更远,这与E2的lgKow比E1更高,E2在水体中易被氧化成E1的结论相矛盾,但对此ISOBE等并未给出合理解释。由此可以发现,研究不同FEs的水平迁移机理与影响因素十分必要。同时目前的FEs迁移行为研究也是更多地集中于E1和E2,对于E3的研究较少,在未来的研究中也应该更多地给予重视。

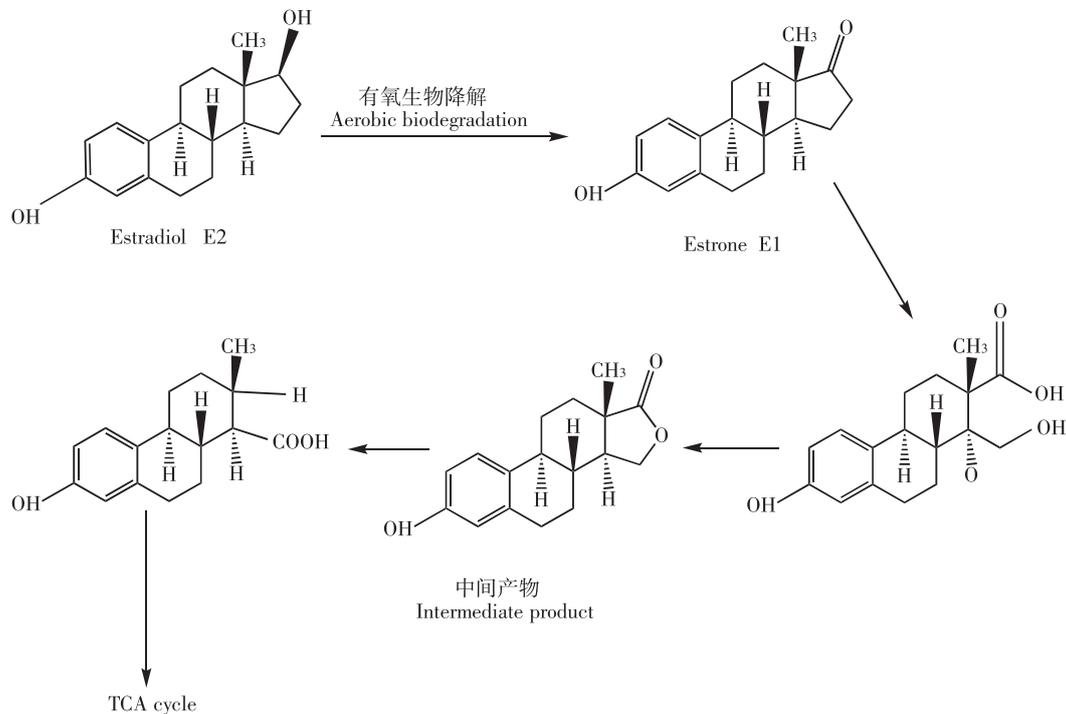
雌激素在土壤-水系统的垂直方向也会发生迁移,不同的FEs的迁移深度和迁移难易程度存在差异。如GOEPPERT等^[28]认为17 β -E2比E3在土壤与

蓄水层中更容易迁移,在畜禽养殖场附近河流底泥中检测出的更多的FEs是17 β -E2证明了这个观点。在大部分室内试验研究中发现,由于土壤的吸附作用和降解作用,SEs的迁移深度较浅^[29]。但是在实际场地探究中,很多研究人员在地下水、河流底泥和深层土壤中都检测出了FEs。如ARNON等^[30]在奶牛场氧化塘地下32 m和42 m处均检测出了雌激素的存在,表明SEs在地下环境中具有迁移性、危害性和持久性。

对于实验室模拟和实际场地FEs迁移行为表现出的不同,部分学者认为可能是研究人员在实验过程中破坏了土壤的原有结构,实际土壤中存在很多大孔隙,会极大缩短雌激素和有机质等的接触时间,加快迁移速度^[6]。D'ALESSIO等^[20]发现土壤孔隙越大,雌激素迁移速率越快,E1和E2在煤渣中的迁移速率明显快于在氧化土中。有研究发现E2可以在土壤中快速迁移并长期保留,这与E2降解速率最快和有机质吸附作用强明显相矛盾,也与大量有关E2在土壤中的迁移实验的结果不符,推测可能是土壤胶体的携带作用促进了E2的迁移^[10]。通过E1和E2的田间传输实验,证实其迁移机制为优选大孔隙和径流路径,胶体也可以增强其迁移^[3]。实际土壤的环境较为复杂,在其中的FEs的具体迁移机制和影响因素需要通过进一步的实地试验和实验室模拟实验来进行更深入的研究。

2.1.3 FEs的降解

FEs在土壤中的降解作用类型主要分为:微生物降解、化学降解和光降解。不同FEs的主要降解机制也有所不同,EE2以非生物降解为主,E1、E2以微生物降解为主,其中E1受微生物影响更大^[6,29,31]。土壤中FEs的主要降解机制是有氧生物降解,缺氧条件下的降解速率相对缓慢,所以长期处于厌氧状态下的沉积物,如底泥被称为雌激素的“天然储存库”^[12]。雌激素的降解过程和吸附过程类似,都是前期快速反应,后期缓慢平衡^[32]。一般能降解类固醇环的菌株对E1等天然FEs均有降解能力,其降解方式也很相似^[33]。如图2展示了17 β -E2在微生物产酶途径下的降解过程,在酶降解途径中,E2的D环17号位被碳化成E1,再进一步分解成产物X1,最后通过三羧酸循环氧化成二氧化碳^[34]。天然雌激素的生物降解效果要明显优于人工合成雌激素。我国的研究团队也对FEs的生物降解菌研究取得了一定的进展,如*Pseudomonas aeruginosa* TJ1这一菌株主要是以E2为唯一碳源和能量来源的菌株^[35]。EE2是一类难降解的化合物,关于

图2 17 β -E2在微生物产酶途径下的生物降解过程^[34]Figure 2 Biodegradation of 17 β -E2 by microbial enzyme production pathway^[34]

能够单独降解 EE2 的微生物研究内容只有少量报道^[8]。但是有研究发现当 EE2 与 E1、E2、E3 同时被微生物降解时,EE2 的降解效率会大幅升高^[8]。同时 EE2 和 E2 的浓度比值对 EE2 的降解效率有重要影响,E2 浓度越高,EE2 的降解效率越高^[36]。

FEs 的降解速度是决定其在环境中持久性和危害性的关键因素。不同类型的土壤中,FEs 的半衰期具有较大差异,普通土壤在 0.8~25 d,粪便改良土壤中则缩短到 1~9 d^[13,31]。影响 FEs 降解效率的因素主要是 pH 值、温度等,光照因素影响较小^[6]。低温和酸性的条件不利于雌激素降解^[35]。RAMAN 等^[37]研究了奶牛粪便样品中的 FEs 在酸性 (pH<2) 和低温条件下的降解情况,E2 的去除率仅为 15%,相较于碱性高温条件的 80% 以上相差甚远。FEs 在土壤中的降解还受到共存污染物的影响。研究发现在添加抗生素的情况下雌激素的降解会被抑制,不同抗生素产生的抑制程度不同^[17],推断原因是抗生素具有微生物毒性,进而抑制 FEs 降解。土壤中共存的金属离子如 Cu²⁺、Zn²⁺ 等都会对雌激素的降解产生抑制作用^[19]。土壤对 FEs 的吸附作用也会影响其降解,吸附于土壤的雌激素会发生解吸进而被微生物降解,但是被土壤胶体结合的 SEs 不能被生物利用。

2.2 结合态雌激素的环境行为

人和动物尿液中的雌激素主要是以结合态的形式存在,所以化粪池、污水厂、动物粪尿池的泄露和养殖场污水不经处理直接排放的行为会导致 CE 向土壤和水体中迁移^[6,30]。例如美国夏威夷地下水污染的潜在来源包括居民排放的生活污水、化粪池渗漏以及少量的动物粪便泻湖,而这些污染源中被检测出含有大量的 CE 成分^[20]。但是由于微生物和酶的作用,CE 极易转化为 FE,所以关于 CE 的环境行为研究更多集中于形态之间的转化规律、自身的降解规律和吸附特性等。

2.2.1 CE 的迁移、吸附和降解行为

CE 具有良好的亲水特性,在土壤和水体中,如果没有被微生物降解为 FE,其很可能会迁移进入深层土壤或地下水中,而 FE 亲水性较差,不易迁移进入深层水体中,在水体中更易发生水平迁移。不同 CE 的迁移能力和迁移范围也有所差异。如在水体中,GADD 等^[38]检出了两种类型的 CE;而 GOEPPERT 等^[28]在深层土壤中,只检测到 CSE,可能是因为 CGE 的亲水性更强,更不容易吸附在固相中或者更容易被微生物降解为自由态^[4],同时发现相较于 CGE,CSE 的迁移速度更快,所以在表层环境中 CSE 的检出案

例较少,且检出浓度都较低,CGEs通常具有更高的检出率和检出浓度^[38]。

CEs的疏水性较弱,且自身极性高、脂溶性差,因此固相吸附性能比FEs差。同样地,BAI等^[29]发现E2-17S在灭菌水-土壤系统中吸附亲和力也很低。有研究通过E1-3S的土壤吸附序批实验得出,E1-3S的吸附与土壤有机成分有关,且E1-3S的土壤吸附点位有限,全部分配为土壤有机质吸附,但FEs部分是可以同时吸附于土壤矿物质和有机质^[39]。不同CEs的吸附能力差异较大。如CHEN等^[40]研究CEs在灭菌的活性污泥上的吸附,发现CGEs没有吸附于活性污泥上,而CSEs吸附于活性污泥上,其吸附效果与pH值相关,在酸性条件下吸附性能优于碱性条件。CSEs比CGEs更容易吸附,说明CEs的吸附能力跟共轭基团相关,而对应的FEs的吸附能力主要与其活性基团有关^[18]。

CEs的降解主要有两种方式:生物降解和光催化降解,在自然环境中主要发生的是好氧生物降解^[10],和FEs相同。生物降解的过程有两个途径:(1)先解离共轭基团产生FEs,再进一步降解;(2)CEs发生转化后再解离共轭基团^[10]。CEs的降解受到多种因素的影响,主要分为内部影响和外部影响两大类。内部影响即雌激素本身结构的影响,包括共轭基团的种类、所处点位以及所含FEs的种类,三者的影响力依次降低^[17]。很多研究发现CSEs比CGEs更难降解,CGEs的降解速率普遍高于CSEs^[13,41]。例如,GOMES等^[42]发现下水道中CGEs在8h内就会完全被解离和降解,相比之下CSEs的降解则会有一定的滞后性和降解不完全性,同时在田间提取的粗污水和在实验室合成的污水中也发现了类似的规律。外部影响即环境影响,如土壤性质、温度、水体性质等。土壤粒度越小、孔隙度越小,CEs降解速度越快^[10]。随着温度的升高,CEs的降解半衰期缩短,高温同样也是FEs降解的优势环境^[35]。在对E1-3S降解过程的研究中发现,E1-3S的初始降解迅速,随着实验的不断进行,降解速率逐渐变小,并且与温度呈负相关,非常类似于FEs的降解规律^[43]。同样地,SCHERR等^[44]和马帅等^[25]研究发现,E2-3S的降解遵循一级动力学方程,土壤微生物产生的芳基硫酸酯酶是降解的主要推动力,其初级代谢物为E1-3S和E2,次级代谢产物为E1。

2.2.2 两种形态雌激素间的转化

CEs进入环境中,在一定条件下会成为FEs的前体物,同时两种CEs之间也会发生相互转化^[7,10]。现

有的有关CEs酶降解转化研究主要集中在E1、E2的结合态,关于E3的结合态研究相对较少^[5]。

不同类型的CEs其转化途径存在较大差异。有研究^[39]发现,E1硫酸盐结合物与E1之间可能存在相互转化的途径:将结合态转化为自由态的芳香硫酸酯酶(ArySTS)途径,以及将自由态转化为结合态的芳香磺基转移酶(ArySULT)途径。两种途径都是通过酶促进催化转化,其中ArySTS是一种胞内酶,所以CSEs转化为自由态存在一定的滞后性,而且这种酶与受体的亲和力较低也是滞后的原因之一^[7]。GOEPPERT等^[28]在实验室研究E2在土壤中的迁移转化时发现,一定量的游离E2可以在土壤中微生物存在的条件下生成E1和E1-3S两种代谢产物,推测为先转化为E1,然后通过ArySULT的催化作用转化为E1-3S,这也是首次证实FEs可以转化为CEs的实验。同样,SCHERR等^[43]也发现E1为17 β -E2和E1-3S的协同代谢产物。但到目前为止,在实验室还未获得FEs转化为CEs的实验条件和形成机理^[42],同时迄今为止也未能在实际土壤中检测到芳香磺基转移酶(ArySULT),所以推测在实际土壤中FEs转化为CEs的可能性比较低。D'ALESSIO等^[20]发现在废水中E2-3S的去共轭有10h的滞后期,因为废水中的ArySTS活性很低。

与CSEs相比,CGEs的主要转化途径是通过GUSB途径进行去共轭^[5]。在污水厂中,CGEs比CSEs更容易转化为FEs^[45]。KUMAR等^[46]通过批量实验发现E1-3G、17 β -E2-3G在水中2h即可完成转化,但并不是完全转化为FEs,前者的60%和后者的40%转化为FEs,证明还有其他代谢产物的存在,5d之后再次观察发现,前者完全转化为E1、后者产物为E2和E1,且仍只有64%发生了转化。其他研究者^[5]同样也发现17 β -E2-3G能够转化为E1-3G、E1、17 β -E2和其他代谢产物。3种FEs和2种CGEs之间的相互转化途径如图3所示。2种CGEs的转化方式为好氧条件下的生物或非生物方式。一般条件下,研究者普遍认为是先由E2在酶促作用下生成E2-3G,再进行转化生成E1-3G,但目前发现在一定情况下微生物的活动可以促进E2直接转化为E1-3G。

CEs不同的结合基团以及不同的结合点位(A环或D环)会造成其去共轭程度和转化途径的差异^[5]。例如,有研究^[20]发现与A环CGEs型相比,D环CGEs具有更强的抗去共轭能力,即更稳定。CSEs的转化所需时长大于CGEs,原因为ArySTS的活性比GUSB弱^[5,7]。在最近的研究中发现,C₃位硫酯键的去共轭和

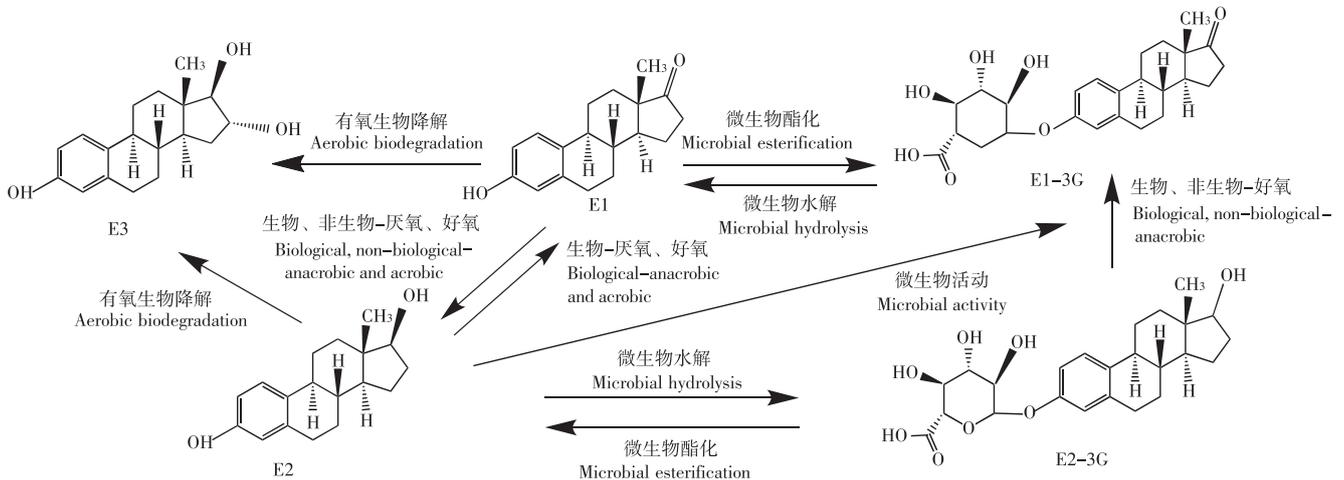


图3 类固醇雌激素之间的相互转化过程^[7,10]

Figure 3 transformation process between steroid estrogens^[7,10]

C₁₇位的氧化分别是河流和底泥中E2-3G和E2-3S的主要去除途径^[39,47]。目前有关两种不同类型的CEs的去共轭、相互转化等机理还不很完备,需要更深层次的探究和实验证实。

3 类固醇雌激素的控制与削减技术

畜禽粪污中的内源SEs可以通过农田回用和雨水冲刷重新进入环境介质中。同样人类排泄的雌激素会通过城市管网进入污水处理系统中。在污水处理系统中存在着大量能够降解SEs的微生物,如大肠杆菌可以合成葡萄糖苷酸酶。一般认为,污水处理中的雌激素去除主要依托微生物降解和吸附去除工程。另外,臭氧、加氯及光降解技术也被广泛应用于雌激素的去除。目前集约化养殖场的废水处理主要采用氧化塘和人工湿地的方法。畜禽粪便SEs处理的主要技术是好氧堆肥技术和厌氧发酵技术。因此本文从微生物降解、吸附、氧化降解3个方面阐述不同工艺在雌激素去除过程中的作用及差异。

3.1 微生物降解

污水处理中,活性污泥法、生物膜法是最为常用的微生物降解工艺。SVENSON等^[48]研究了瑞士多地污水处理厂不同工艺流程的SEs去除效率,发现活性污泥系统在去除雌激素上明显优于滴滤池。活性污泥法对于水体中SEs的去除主要分为3个过程:悬浮污泥吸附、微生物分解、底泥吸附。传统活性污泥工艺可以把尿液中含有的CGEs全部去除,CSEs的去除率为80%左右。活性污泥法中的微生物对FEs也有较强的去除作用,对E3的去除率高达97%,对E2、

EE2去除效果也较好,对E1的去除效果相对最差^[34]。微生物对SEs的去除效率可进一步细化为E2-GLU>E2>E2-SLU>E1-GLU>E1>E1-SLU^[49]。目前在污水处理厂中被认为对SEs去除效果最好的两种工艺是氧化沟(OD)和新型工艺MBR(膜生物反应器)^[45]。

现在养殖场多采用“养-沼-灌”模式,即畜禽粪污厌氧发酵后产沼气利用,沼液回灌还田^[6]。SUZUKI等^[50]发现新鲜畜禽废水经过沼气池后,E2总浓度降低到2 μg·L⁻¹,去除率大约为80%,沼液进入土壤渗透利用可以将E2浓度降低到0.011 μg·L⁻¹以下。经过厌氧消化处理的养殖废水,应该进行进一步深度处理,否则沼液直接回灌到土壤中仍然会具有一定的生态风险。养殖废水处理中,TANG等^[51]发现湿地系统对养猪废液中E1、E2、E3的处理效率分别可达到86%、46%、59%。有研究显示,结合湿地处理和氧化塘工艺的处理系统对总SEs的去除率可达到85%左右,其中约12%是通过土壤吸附作用去除^[7]。ZHENG等^[52]研究了连续式氧化塘对养牛场粪便废液中SEs的去除效果,发现废液经过二级处理后,E1、E2、E3的浓度均低于10 ng·L⁻¹,经三级处理后,各物质浓度均低于5 ng·L⁻¹。

畜禽粪便大多是通过好氧堆肥和厌氧发酵技术去除SEs。好氧堆肥中应用最多的是高温好氧堆肥,好氧条件下利用细菌、放线菌等微生物的作用,对SEs进行降解转化。ZHANG等^[53]监测奶牛粪便的降解过程时发现,新鲜牛粪经过3个月堆肥处理后SEs由2 100 μg·kg⁻¹降低至160 μg·kg⁻¹,降解率可达到92%。在堆肥降解过程中,可能需要添加微生物菌剂

或微生物固化产品来提高堆肥效率。在微生物筛选工作中,研究者从污水厂的活性污泥、堆肥、土壤中筛选出了能够降解雌激素的微生物菌群。李欣^[33]通过海藻酸钠包埋法将具有雌激素降解功能的单一菌株和复合菌株分别制备成固定化菌剂,为了研究这两种菌剂对雌激素的去除效能,将其投加至实际污水和牛粪堆肥中,在一定处理条件下可以完全去除E2和E1,对E3的去除率也可以达到70%。堆肥处理作为畜禽粪便中雌激素污染控制的方法,能有效减少粪便中的SEs含量,但将其直接还田仍存在一定的环境风险,需要进一步对施用过程进行评价。目前研究畜禽粪便堆肥中雌激素污染的控制更多是以FEs为主,对CEs和其他有雌激素效应的物质的控制研究较少,对堆肥过程中两种形态之间的降解转化也缺乏足够的研究认识。例如CEs在畜禽粪便中具有较高的稳定性,畜禽粪便堆肥中SEs大约有1/3是以结合态存在^[13]。同时目前研究中堆肥处理多是在实验室中完成,对实验条件的控制过于理想化会使实验数据和实际有一定的差距。

3.2 吸附去除

近年来,膜工艺在污水的深度处理流程中得到了广泛应用。与传统工艺相比,膜工艺的突出特点是出水质量高。膜截留技术按孔径大小可分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)。NF对SEs的去除主要是物理截留和以氢键结合吸附的方式。NF对E1、E2、E3和EE2的吸附率均可达到80%~100%^[34]。MF和UF膜相较于雌激素分子孔径较大,所以更多是借助截留在膜系统中悬浮固体和胶体颗粒的吸附作用来去除雌激素^[45]。关于不同性质的膜对SEs的去除效果国内外都进行了很多研究,发现不同材质的膜对雌激素的去除效率相差很大,尼龙材质对E1的去除率可高达98%,而玻璃材质的微滤膜对于E1的去除率只有2.3%^[54]。

SEs具有良好的固相吸附性能,易从水相中吸附分离到固相中,再通过沉淀作用去除。水处理中常用的有机物吸附剂包括活性炭(AC)、沸石、玉米芯、竹炭等。其中应用最为广泛的是AC,AC对E1和E2的吸附量分别为25.6~73.5 mg·g⁻¹和21.3~67.6 mg·g⁻¹,对E3和EE2的吸附量也很高^[55]。杨小丽等^[56]探究AC、玉米芯等4种不同吸附剂对E1的吸附动力学,发现均是快速吸附,4种材料的吸附都在1 h内达到平衡,吸附能力会随着E1初始浓度增加而增加。AC比表面积越大,越容易与雌激素接触,吸附速率和吸附

量也相应增加^[36]。因此在污水处理系统中,更多采用的是投加粉状活性炭(PAC)。SNYDER等^[57]也指出PAC可去除90%以上的FEs。

3.3 氧化降解

在过去几年中,化学氧化去除水体中的SEs也是研究热点之一,其主要特点是氧化过程中产生羟基自由基·OH。常用的氧化剂有O₃、H₂O₂、NaClO、K₂FeO₄和MnO₂等^[34,54]。O₃对含酚环的SEs的氧化能力很强,常温中性条件下,2 μg·L⁻¹的浓度每分钟对E2和E1的氧化率高达95%以上^[34,58]。NaClO去除SEs时会伴随多种含氯化合物的产生,并且这些含氯代谢产物的雌激素效应仍然很强,如4-Cl-E2的雌激素效应接近于E1,所以目前加氯氧化技术在雌激素去除领域的应用还有很大的限制^[34]。DE RUDDER等^[59]利用MnO₂去除EE2,去除率达81.7%,并且实现了MnO₂的再生使用。目前很多研究者正在寻求不同氧化剂的不同比例搭配以及和不同技术如光降解等联合使用来提高对SEs的降解率。

光氧化降解也是水体中去除SEs的一种有效方式,目前关于SEs的紫外光和紫外-可见光降解的研究较多^[58]。有研究用光-芬顿试剂对E1、E2和EE2进行降解实验,结果表明在一定范围内随着H₂O₂和三价铁浓度的增加,SEs去除率也增加,最高可达99%以上,三者的降解次序依次为E2>EE2>E1^[3,58]。CEs的葡萄糖醛酸苷部分或硫酸盐部分可以促进光催化,研究发现用TiO₂对雌激素进行光催化降解,E2和E1结合物的降解速率比E2和E1快^[58]。随着检测技术的不断发展,近期一些研究报道经过光氧化的SEs产物仍然具有雌激素活性^[34]。因此,由自然光或人造光源进行光降解SEs后的代谢产物的环境危害性仍不可忽视。

4 结论与展望

环境中类固醇雌激素主要来源于畜禽粪污、污水处理厂污泥农用、污水排放以及回灌农田等过程。本文主要分析了液、固态源中所包含的自由态和结合态SEs的性质和环境行为差异,同时将两大污染源——污水处理厂和畜禽养殖场中类固醇雌激素的控制技术和方法进行了总结。不同形态的SEs理化性质如疏水性、溶解度等通常存在较大差异,进而会影响吸附、降解、转化、迁移等环境行为。结合目前的一些研究进展,建议今后应着重开展以下方面的研究:

(1) 雌激素在降解转化的过程中仍会产生一些高

活性的产物,因此未来需要更多地聚焦于雌激素和相关产物活性的降低甚至彻底消灭。

(2)目前对SEs的研究更多地集中于FEs,且更多地集中于实验室单因子模拟阶段,需要更多地进行多因子控制研究实验。同时有关SEs的检测技术手段目前仍不甚完善,这对其环境行为、理化性质的进一步探究会有很大的阻碍。

(3)对SEs的去除效果评估更多考虑的是FEs,较少考虑CEs和FEs相互转化的影响权重,未来可以将CEs的干扰性和毒性纳为需要评估的变量。

参考文献:

- [1] 林建德, 邵坚, 冯成洪, 等. 天然类固醇雌激素源解析、环境行为及其污染控制[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(5): 60-64. LIN J D, SHAO J, FENG C H, et al. Source, environmental behavior and pollution control of natural estrogen in environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(5): 60-64.
- [2] 杨雷, 张晋娜, 史文俊, 等. 类固醇激素在环境中的污染现状及归趋[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(5): 1-21. YANG L, ZHANG J N, SHI W J, et al. Occurrence and fate of steroid hormones in the environment[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(5): 1-21.
- [3] 杨诗家. 天然及人工合成雌激素在环境中迁移转化的研究[J]. 有色冶金设计与研究, 2008, 29(3): 48-50. YANG S J. Study on migration and transformation of natural and synthetic estrogen under ambience[J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2008, 29(3): 48-50.
- [4] 李晓曼, 黄斌, 孙雯雯, 等. 类固醇雌激素环境行为研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1276-1286. LI X M, HUANG B, SUN W W, et al. Research progress on the environmental behavior of steroid estrogens[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(8): 1276-1286.
- [5] YU W, DU B, YANG L, et al. Occurrence, sorption, and transformation of free and conjugated natural steroid estrogens in the environment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(10): 9443-9468.
- [6] 余薇薇, 朱家悦, 陈垚, 等. 集约化养殖场中类固醇雌激素的环境行为与处理途径[J]. 环境工程, 2017, 35(3): 174-178. YU W W, ZHU J Y, CHEN Y, et al. Research advances on environmental behavior and treatments of steroid estrogens in intensive farm[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(3): 174-178.
- [7] 余薇薇, 杜邦昊, 张敏訥, 等. 环境中自由及结合态雌激素的酶降解转化研究进展[J]. 生物技术通报, 2019, 35(4): 151-162. YU W W, DU B H, ZHANG M N, et al. A review on enzymatic degradation and transformation mechanisms of free and conjugated estrogens in the environment[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2019, 35(4): 151-162.
- [8] 田克俭, 孟繁星, 霍洪亮. 环境雌激素的微生物降解[J]. 微生物学报, 2019, 59(3): 442-453. TIAN K J, MENG F X, HUO H L. Microbial degradation of environmental estrogens[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2019, 59(3): 442-453.
- [9] 朱耕, 贾伟伟, 袁向娟, 等. 结合态雌激素的检测方法及污染现状[J]. 环境化学, 2013, 32(8): 1425-1434. ZHU B, BEN W W, YUAN X J, et al. Detection methods and contamination status of conjugated estrogens[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(8): 1425-1434.
- [10] 刘建林. 雌激素化合物在土壤中的吸附行为及生物降解的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2012. LIU J L. Study on the adsorption behaviors and biodegradation of estrogen chemicals in soil system[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2012.
- [11] ISOBE N, SHIMADA M. Effects of estrone sulfate administration on reproductive functions in male Japanese quail[J]. *The Journal of Poultry Science*, 2003, 40(4): 247-253.
- [12] 李艳霞, 韩伟, 林春野, 等. 畜禽养殖过程中雌激素的排放及其环境行为[J]. 生态学报, 2010, 30(4): 1058-1065. LI Y X, HAN W, LIN C Y, et al. Excretion of estrogens in the livestock and poultry production and their environmental behaviors[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(4): 1058-1065.
- [13] 王真, 张洪昌, 沈根祥, 等. 结合态雌激素在堆肥过程中的降解与转化研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(12): 2860-2870. WANG Z, ZHANG H C, SHEN G X, et al. Degradation and transformation of conjugated estrogens during composting[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(12): 2860-2870.
- [14] HUTCHINS S R, WHITE M V, HUDSON F M, et al. Analysis of lagoon samples from different concentrated animal feeding operations for estrogens and estrogen conjugates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 738-744.
- [15] 石月娥. 雌激素在畜禽粪便改良农田土壤中的迁移转化及修复[D]. 长春: 吉林大学, 2016. SHI Y E. Fate transformation and remediation of estrogens in livestock manure-amended agricultural[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [16] 李明堂, 林泳墨. 畜禽养殖排放内源类固醇雌激素的污染与控制研究进展[J]. 吉林农业大学学报, 2014, 36(3): 253-257, 264. LI M T, LI Y M. Research Advances in pollution and control of endogenous steroid estrogen discharged by livestock and poultry production[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2014, 36(3): 253-257, 264.
- [17] 汪佳佳. 抗生素对畜禽粪便和天然水体中雌激素雌酮及其3-硫酸共轭物降解转化的影响[D]. 南京: 南京大学, 2012. WANG J J. Effects of antibiotics on degradation of estrone and its 3-sulfate salt in animal manure and natural water[D]. Nanjing: Nanjing University, 2012.
- [18] 李建忠. 典型内分泌干扰物在土壤中迁移转化规律研究[D]. 北京: 清华大学, 2013. LI J Z. Study on the migration and transformation of the typical endocrine disrupting chemicals in soil[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [19] 王代懿. 天然类固醇激素在土壤中的环境行为及风险控制研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2015. WANG D Y. Study on environmental behavior of natural steroid hormones in soils and its risk control[D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing, 2015.
- [20] D'ALESSIO M, Vasudevan D, LICHWA J, et al. Fate and transport of selected estrogen compounds in Hawaii soils: Effect of soil type and macropores[J]. *J Contam Hydrol*, 2014, 166(1): 1-10.

- [21] 陈斌, 马伟芳, 曾凡刚, 等. 类固醇雌激素在土壤与沉积物中的污染水平及其吸附研究进展[J]. 环境工程, 2014, 32(7): 131-137. CHEN B, MA W F, ZENG F G, et al. Review of steroid estrogens contamination and sorption in soil and sediment[J]. *Environmental Engineering*, 2014, 32(7): 131-137.
- [22] BEDARD M, GIFFEAR K A, PONTON L, et al. Characterization of binding between 17 β -estradiol and estriol with humic acid via NMR and biochemical analysis[J]. *Biophysical Chemistry*, 2014, 189(1): 1-7.
- [23] KHANAL S K, XIE B, THOMPSON M L, et al. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21): 6537-6546.
- [24] YAMAMOTO A, KAKUTANI N, YAMAMOTO K, et al. Steroid hormone profiles of urban and tidal rivers using LC/MS/MS equipped with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(13): 4132-4137.
- [25] 马帅, 韩平, 冯晓元. 土壤环境中类固醇激素的来源、环境行为及检测研究[J]. 农产品质量与安全, 2015(3): 41-46, 62. MA S, HAN P, FENG X Y. Source, environmental behavior and detection of steroid hormones in soil environment[J]. *Quality and Safety of Agro-products*, 2015(3): 41-46, 62.
- [26] 周长志, 张琛, 刘建林, 等. 磁铁矿增强土壤吸附典型雌激素的热力学规律[J]. 吉林大学学报(理学版), 2014, 52(2): 389-395. ZHOU C Z, ZHANG C, LIU J L, et al. Adsorption thermodynamics and mechanism of typical endocrine disrupting compounds onto magnetite-immobilized soil[J]. *Journal of Jilin Agricultural University (Science Edition)*, 2014, 52(2): 389-395.
- [27] REN Y X, NAKAKNO K, OHORI M, et al. Seasonal change and removal of estrogen in a swine wastewater treatment plant[J]. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 2008, 31(3): 155-161.
- [28] GOEPPERT N, DROR I, BERKOWITZ B. Fate and transport of free and conjugated estrogens during soil passage[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206(2): 80-87.
- [29] BAI X, CASEY F X, HAKK H, et al. Dissipation and transformation of 17 β -estradiol-17-sulfate in soil-water systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 733-739.
- [30] ARNON S, DAHAN O, ELHANANY S, et al. Transport of testosterone and estrogen from dairy-farm waste lagoons to groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(15): 5521-5526.
- [31] LUCAS S D, JONES D L. Biodegradation of estrone and 17 β -estradiol in grassland soils amended with animal wastes[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38(9): 2803-2815.
- [32] LI M, ZHAO X, ZHANG X, et al. Biodegradation of 17 β -estradiol by bacterial co-culture isolated from manure[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1-8.
- [33] 李欣. 雌激素降解菌固定化菌剂的制备及其对污水和牛粪中雌激素的去除作用[D]. 南京: 南京农业大学, 2015. LI X. Immobilization of estrogen-degrading bacteria to remove the estrogens from polluted water and cow dung[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.
- [34] 都韶婷, 金崇伟. 污水中类固醇雌激素的去除及其机理研究进展[J]. 科学通报, 2013, 58(36): 3785-3797. DU S T, JIN C W. The mechanisms of steroid estrogen removal in wastewater: A review[J]. *Science China*, 2013, 58(36): 3785-3797.
- [35] 佟韶洋. 雌激素在不同畜禽粪便堆肥过程中的降解研究[J]. 吉林农业, 2016(23): 72-73. TONG S Y. Estrogen in different degradation research in the process of livestock and poultry manure composting[J]. *Agricultural of Jilin*, 2016(23): 72-73.
- [36] PAUWELS B, WILLE K, NOPPE H, et al. 17 α -ethinylestradiol catabolism by bacteria degrading estrone, 17 β -estradiol and estriol[J]. *Biodegradation*, 2008, 19(5): 683-693.
- [37] RAMAN D R, WILLIAMS E L, LAYTON A C, et al. Estrogen content of dairy and swine wastes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3567-3573.
- [38] GADD J B, TREMBLAY L A, NORTHCOTT G L. Steroid estrogens, conjugated estrogens and estrogenic activity in farm dairy shed effluents[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3): 730-736.
- [39] 杨悦锁, 张戈, 宋晓明, 等. 地下水和土壤环境中雌激素运移和归宿的研究进展[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2016, 46(4): 1176-1190. YANG Y S, ZHANG G, SONG X M, et al. Transport and fate of estrogens in soil and groundwater: A critical review[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2016, 46(4): 1176-1190.
- [40] CHEN Y L, YU C P, LEE T H, et al. Biochemical mechanisms and catabolic enzymes involved in bacterial estrogen degradation pathways[J]. *Cell Chemical Biology*, 2017, 24(6): 1-13.
- [41] CASEY F X, LARSEN G L, HAKK H, et al. Fate and transport of 17 β -estradiol in soil-water systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 2400-2409.
- [42] GOMES R L, SCRIMSHAW M D, LESTER J N. Fate of conjugated natural and synthetic steroid estrogens in crude sewage and activated sludge batch studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3612-3618.
- [43] SCHERR F F, SARMAH A K, DI H J, et al. Modeling degradation and metabolite formation kinetics of estrone-3-sulfate in agricultural soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8388-8394.
- [44] SCHERR F F, SARMAH A K, DI H J, et al. Degradation and metabolite formation of 17 β -estradiol-3-sulphate in New Zealand pasture soils[J]. *Environment International*, 2009, 35(2): 291-297.
- [45] SECKY L, SVOBODA M, KLAMETH L, et al. The sulfatase pathway for estrogen formation: Targets for the treatment and diagnosis of hormone-associated tumors[J]. *Journal of Drug Delivery*, 2013(2013): 957605.
- [46] KUMAR V, NAKADA N, YASOJIMA M, et al. Rapid determination of free and conjugated estrogen in different water matrices by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(10): 1440-1446.
- [47] 范宇莹. 污水生化处理系统中类固醇雌激素的赋存及转化研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2018. FAN Y Y. In the wastewater bio-

- chemical treatment system of steroid estrogen and translational research[D]. Jilin: Northeast Electric Power University, 2018.
- [48] SVENSON A, ALLARD A S, EK M. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants[J]. *Water Research*, 2003, 37(18):4433-4443.
- [49] ANDERSEN H R, KJØLHOLT J, Hansen M, et al. Degradation of estrogens in sewage treatment processes[J]. *Environmental Project*, 2004, 899(12):1-61.
- [50] SUZUKI Y, KUBOTA A, FURUKAWA T, et al. Residual of 17 β -estradiol in digestion liquid generated from a biogas plant using livestock waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3):677-682.
- [51] TANG X, HASHMI M Z, ZHANG H, et al. A preliminary study on the occurrence and dissipation of estrogen in livestock wastewater[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 90(4):391-396.
- [52] ZHENG W, YATES S R, BRQADFORD S A. Analysis of steroid hormones in a typical dairy waste disposal system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2):530-535.
- [53] ZHANG H, SHI J, LIU X, et al. Occurrence and removal of free estrogens, conjugated estrogens, and bisphenol A in manure treatment facilities in East China[J]. *Water Research*, 2014, 58(18):248-257.
- [54] 张照韩. 城市水体中雌激素的去除机制及复合污染效应研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010. ZHANG Z H. Removal mechanisms and combined pollution effect of estrogens in urban water body [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [55] FUKUHARA T, IWASAKI S, KAWASHIMA M, et al. Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon[J]. *Water Research*, 2006, 40(2):241-248.
- [56] 杨小丽, 黄克虎. 不同生物载体对雌酮的吸附性能[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2013, 43(6):26. YANG X L, HUANG K H. Adsorption behaviors of estrone onto different biological carriers[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2013, 43(6):26.
- [57] SNYDER S A, ADHAM S, REDDING A M, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals[J]. *Desalination*, 2007, 202(1/2/3):156-181.
- [58] 张泽华. 水环境中3种混合类固醇雌激素在UV/H₂O₂体系中的竞争降解特征研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2013. ZHANG Z H. Theoretical study on degradation and competitive characters of co-existing Steroid estrogens in aquatic systems by UV/H₂O₂ process[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.
- [59] DE RUDDER J, VAN DE WIELE T, DHOOGHE W, et al. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynyl-estradiol (EE2)[J]. *Water Research*, 2004, 38(1):184-192.